

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-143949

(P2001-143949A)

(43)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 01 F 41/02		H 01 F 41/02	G
B 22 F 3/24	1 0 2	B 22 F 3/24	1 0 2 Z
H 01 F 1/08		H 01 F 1/08	B
// C 22 C 38/00	3 0 3	C 22 C 38/00	A
			3 0 3 D
		審査請求 有	請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-238587(P2000-238587)

(22)出願日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(31)優先権主張番号 特願平11-243473

(32)優先日 平成11年8月30日(1999.8.30)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 菊川 篤

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 菊井 文秋

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

(54)【発明の名称】 耐食性被膜を有する希土類系永久磁石の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐食性被膜に要求される種々の特性を兼ね備えた、薄くて緻密な被膜を磁石表面に有する希土類系永久磁石の製造方法を提供すること。

【解決手段】 水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と平均粒径が1nm~100nmの無機質微粒子を含有する処理液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基および／または加水分解性基を有する珪素化合物と平均粒径が1nm～100nmの無機質微粒子を含有する処理液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することを特徴とする耐食性被膜を有する希土類系永久磁石の製造方法。

【請求項2】 前記処理液の粘度を20cP以下に調整することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 20°Cにおける蒸気圧が1mmHg以上のある有機溶媒で希釀することにより前記処理液の粘度を20cP以下に調整することを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 前記希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記希土類系永久磁石がR-Fe-N系永久磁石であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 前記処理液が少なくとも前記珪素化合物が関与するゾルゲル反応によって得られるゾル液であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 前記珪素化合物が一般式： $R_1^n SiX_{4-n}$ （式中、R₁は置換基を有していてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基または置換基を有していてもよいアリール基、Xは水酸基またはOR₂（R₂は置換基を有していてもよい低級アルキル基、アシル基、置換基を有していてもよいアリール基またはアルコキシリル基）、nは0～3の整数）で表される化合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 nが1～3の整数であることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 前記無機質微粒子がSiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、MgO、BaTiO₃から選ばれる少なくとも1つの成分からなる金属酸化物微粒子であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 前記無機質微粒子がSiO₂からなる金属酸化物微粒子であることを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 前記処理液中における前記珪素化合物と前記無機質微粒子との混合比率が1:0.01～1:100（重量比：珪素化合物はSiO₂換算）であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 前記耐食性被膜の膜厚が0.01μm～10μmであることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項13】 水酸基および／または加水分解性基を

有する珪素化合物から形成される被膜成分中に平均粒径が1nm～100nmの無機質微粒子が分散した被膜を表面に有することを特徴とする希土類系永久磁石。

【請求項14】 請求項1乃至12のいずれかに記載の製造方法によって製造されたことを特徴とする請求項13記載の希土類系永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性被膜に要求される種々の特性を兼ね備えた、薄くて緻密な被膜を磁石表面に有する希土類系永久磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Nd-Fe-B系永久磁石に代表されるR-Fe-B系永久磁石やSm-Fe-N系永久磁石に代表されるR-Fe-N系永久磁石などの希土類系永久磁石は、Sm-C_o系永久磁石に比べて、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、高い磁気特性を有していることから、特にR-Fe-B系永久磁石は今日様々な分野で使用されている。しかしながら、希土類系永久磁石は反応性の高いRを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理をも行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。上記の点に鑑み、希土類系永久磁石の表面に耐食性被膜を形成する方法がこれまでにも検討されており、たとえば、磁石表面に水、アルコールおよび無機質微粒子（SiO₂）で構成されるコロイダル溶液を塗装し、加熱固化する方法（特開昭63-301506号公報）、超微粒子シリカを分散させたアルカリけい酸塩水溶液からなる処理液に磁石を浸漬したり、該処理液を磁石に塗布したりした後、加熱処理する方法（特開平9-63833号公報）、金属微粒子を分散させたアルカリけい酸塩水溶液からなる処理液に磁石を浸漬したり、該処理液を磁石に塗布したりした後、加熱処理する方法（特開2000-182813号公報）などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、希土類系永久磁石が使用される電子業界や家電業界では、部品の小型化やダウンサイジング化が進んでおり、それに対応して、磁石自体も小型化、コストダウンに迫られている。このような背景から、磁石の表面処理も、より高い寸法精度（薄膜化、薄膜における高耐食性）で、磁石の有効体積向上を図り、かつ低コストにて行わなければならず、耐食性被膜には次のような特性が要求される。まず、被膜は緻密なものでなければならない、緻密な被膜でなければ磁石の腐食を防ぐことはできず、薄膜化もできないからである。次に、緻密な被膜であってもクラックなどの

物理的欠陥があつてはならない。物理的欠陥があるとその部分から水分などが侵入し、磁石表面から腐食が始まるとあるからである。また、被膜自体が耐食性に優れていなければならぬ。腐食するような被膜では磁石の腐食を防ぐことができないからである。さらに、磁石との密着性が優れた被膜でなければならぬ。被膜自体が優れたものであつても、磁石表面から容易に剥離するようなものであれば、磁石の腐食を防ぐことはできないからである。最後に、高い寸法精度の被膜を形成するためには、形成される被膜は薄くても膜厚が均一で、上記の特性をいかんなく発揮するものでなければならぬ。前述の特開昭63-301506号公報に記載の方法で得られる被膜は、単に無機質微粒子が結合した被膜に過ぎないので、無機質微粒子と無機質微粒子との間には空間部分が存在し、緻密性に欠けるとともに、磁石表面との反応性に劣るので、優れた密着性を有しない。特開平9-63833号公報や特開2000-182813号公報に記載の方法では、アルカリけい酸塩水溶液に超微粒子シリカや金属微粒子を分散させることで、被膜中のアルカリイオン量を少なくすることによって被膜自体の耐食性を向上させることができるが、アルカリイオン量を少なくしすぎるとクラックが発生する。したがつて、被膜の耐食性向上と物理的欠陥の発生抑制とを同時に達成することが困難であり、いずれか一方の特性を優先させれば他方の特性が低下するという問題点を有する。そこで、本発明においては、耐食性被膜に要求される種々の特性を兼ね備えた、薄くて緻密な被膜を磁石表面に有する希土類系永久磁石の製造方法を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の点に鑑み種々の検討を行つた結果、珪素化合物の加水分解反応や熱分解反応、それに続く重合反応による被膜形成のための熱処理時には、被膜の収縮によって被膜内に応力が発生するが、珪素化合物から形成される被膜成分中に特定の平均粒径を有する無機質微粒子を分散させることによって、該応力を分散させることができるとなり、クラックなどの物理的欠陥の発生を抑制できることを知見した。また、無機質微粒子と無機質微粒子との間の空間部分は珪素化合物から形成される被膜成分によって充填されるので被膜が緻密になること、被膜にはアルカリイオンが含まれていないのでそれ自体が耐食性に優れること、得られる被膜は磁石表面との優れた反応性によって、密着性に優れることを知見した。さらに、形成される被膜の特性は、被膜を形成するために使用される処理液の特性に関連しており、とりわけ処理液の粘度を制御することによって優れた被膜を形成することができるこことを知見した。ところで、特開平7-230906号公報にはテトラエチルオルソシリケートなどのシリカ系前駆物質成分とビニルトリエトキシシランなどの有機系前駆物質成分の混合物にシリカなどの固体粉末を加えて被

膜を形成することが記載されている。しかしながら、ここに記載された被膜は、シリカ系前駆物質成分と有機系前駆物質成分とを必須成分として含有する被膜であつて、本発明の技術的思想とは異なるものであり、また、形成される被膜についての、固体粉末の大きさとの関連性や被膜を形成するために使用される処理液との関連性については何ら言及されていない。

【0005】本発明は、かかる知見に基づきなされたもので、本発明の耐食性被膜を有する希土類系永久磁石の製造方法は、請求項1記載の通り、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と平均粒径が1nm～100nmの無機質微粒子を含有する処理液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することを特徴とする。また、請求項2記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、前記処理液の粘度を20cP以下に調整することを特徴とする。また、請求項3記載の製造方法は、請求項2記載の製造方法において、20°Cにおける蒸気圧が1mmHg以上の有機溶媒で希釈することにより前記処理液の粘度を20cP以下に調整することを特徴とする。また、請求項4記載の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法において、前記希土類系永久磁石がR-Fe-B系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項5記載の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法において、前記希土類系永久磁石がR-Fe-N系永久磁石であることを特徴とする。また、請求項6記載の製造方法は、請求項1乃至5のいずれかに記載の製造方法において、前記処理液が少なくとも前記珪素化合物が関与するゾルゲル反応によって得られるゾル液であることを特徴とする。また、請求項7記載の製造方法は、請求項1乃至6のいずれかに記載の製造方法において、前記珪素化合物が一般式: R¹nSi_{4-n} (式中、R¹は置換基を有していてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基または置換基を有していてもよいアリール基、Xは水酸基またはOR₂ (R₂は置換基を有していてもよい低級アルキル基、アシル基、置換基を有していてもよいアリール基またはアルコキシアルキル基)、nは0～3の整数)で表される化合物であることを特徴とする。また、請求項8記載の製造方法は、請求項7記載の製造方法において、nが1～3の整数であることを特徴とする。また、請求項9記載の製造方法は、請求項1乃至8のいずれかに記載の製造方法において、前記無機質微粒子がSiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、MgO、BaTiO₃から選ばれる少なくとも1つの成分からなる金属酸化物微粒子であることを特徴とする。また、請求項10記載の製造方法は、請求項9記載の製造方法において、前記無機質微粒子がSiO₂からなる金属酸化物微粒子であることを特徴とする。また、請求項11記載の製造方法は、請求項1乃至10のいずれかに記載の製造方法において、前記処理液中における前記珪素化合物と前記無

機質微粒子との混合比率が1:0.01~1:100（重量比：珪素化合物はSiO₂換算）であることを特徴とする。また、請求項12記載の製造方法は、請求項1乃至11のいずれかに記載の製造方法において、前記耐食性被膜の膜厚が0.01μm~10μmであることを特徴とする。また、本発明の希土類系永久磁石は、請求項13記載の通り、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物から形成される被膜成分中に平均粒径が1nm~100nmの無機質微粒子が分散した被膜を表面に有することを特徴とする。また、請求項14記載の希土類系永久磁石は、請求項13記載の希土類系永久磁石において、請求項1乃至12のいずれかに記載の製造方法によって製造されたことを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の耐食性被膜を有する希土類系永久磁石の製造方法は、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と平均粒径が1nm~100nmの無機質微粒子を含有する処理液を、磁石表面に塗布した後、熱処理することを特徴とするものである。

【0007】本発明において使用される水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物は、加水分解反応や熱分解反応を経て、該珪素化合物同士や、後述する無機質微粒子が重合可能な場合は該珪素化合物と無機質微粒子との間で重合反応することができるものであれば特段制限されるものではなく、たとえば、以下のような化合物を単独でまたは混合して使用すればよい。なお、これらの化合物は自体公知の方法で調製でき、その多くは市販されている。

(a) 一般式：R₁nSiX_{4-n}（式中、R₁は置換基を有していてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基または置換基を有していてもよいアリール基、Xは水酸基または加水分解性基としてのOR₂（R₂は置換基を有していてもよい低級アルキル基、アシル基、置換基を有していてもよいアリール基またはアルコキシアルキル基）、nは0~3の整数）で表される化合物。

(b) 一般式：Z₁3-m-Si（R₃）_m-Y-Si（R₄）_p-Z₂3-p（式中、R₃およびR₄は同一または異なって置換基を有していてもよい低級アルキル基、低級アルケニル基または置換基を有していてもよいアリール基、Z₁およびZ₂は同一または異なって水酸基または加水分解性基としてのOR₅（R₅は置換基を有していてもよい低級アルキル基、アシル基、置換基を有していてもよいアリール基またはアルコキシアルキル基）、Yはアルキレン基、mおよびpは同一または異なる0~2の整数）で表される化合物。

(c) 上記化合物のオリゴマー（トリマーやテトラマーなど）

上記のような珪素化合物の中でも、nが1~3の整数である化合物やm+pが1~4の整数である化合物を使用することが望ましい。このような化合物を使用すること

によって、被膜形成のための熱処理時に被膜の収縮によって被膜内に発生する応力を、さらに分散させることができ、クラックの発生のよりいっそうの抑制が可能となるからである。一方、被膜形成時の珪素化合物の重合度を向上させて緻密な被膜を形成するためには、珪素化合物が有する水酸基および/または加水分解性基は多い方が望ましい。したがって、クラックの発生の効果的な抑制と緻密な被膜の形成を同時に達成させるためにはnが1の化合物やm+pが1または2の化合物を使用することがとりわけ望ましい。

【0008】ここで、置換基を有していてもよい低級アルキル基とは、置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基を意味する。炭素数1~4のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。置換基としては、フェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、ハロゲン基、水酸基、カルボニル基、エポキシ基などが挙げられる。低級アルケニル基とは、炭素数2~4のアルケニル基を意味し、具体的には、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基などが挙げられる。置換基を有していてもよいアリール基としては、置換基を有していてもよいフェニル基などが挙げられる。置換基としては、メチル基などの低級アルキル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、ホルミル基、ハロゲン基、水酸基などが挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基などが挙げられる。アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、エトキシメチル基、2-エトキシエチル基、4-エトキシブチル基などが挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などが挙げられる。

【0009】本発明において使用される無機質微粒子としては、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、MgO、BaTiO₃などから選ばれる成分からなる金属酸化物微粒子、Fe、Co、Ni、Al、Cuなどから選ばれる成分からなる金属微粒子、AlN、TiNなどから選ばれる成分からなる金属窒化物微粒子、TiCなどの成分からなる金属炭化物微粒子、TiCNなどの成分からなる金属炭窒化物微粒子などが挙げられ、これらを単独でまたは混合して使用すればよい。金属酸化物微粒子や金属微粒子は通常の使用環境において微粒子表面に水酸基を有するので、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物との間で、また微粒子間で重合することができるので都合がよいが、水酸基の形態制御の容易性や取り扱いの容易性などの観点からは、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、MgO、BaTiO₃から選ばれる少なくとも1つの成分からなる金属酸化物微粒子、とりわけ、SiO₂からなる金属酸化物微粒子を使用することが望ましい。

【0010】本発明においては、平均粒径が1nm～100nmの無機質微粒子を使用する。これは、平均粒径が1nmよりも小さいと、処理液中で二次凝集を起こし、取り扱いが困難になる恐れがあるからである。また、平均粒径が100nmよりも大きいと、良好な分散性が得られず、優れた耐食性を有する被膜を形成することができない恐れがあるからである。被膜中には粒径の小さい微粒子を数多く分散させた方がクラックの発生をより効果的に抑制することができる。従って、無機質微粒子の平均粒径は、2nm～50nmが望ましく、3nm～30nmがより望ましい。

【0011】無機質微粒子の調製方法は特段限定されるものではなく、自体公知の方法によって調製すればよい。たとえば、SiO₂からなる金属酸化物微粒子の場合、液相法や気相法などによって調製することができるが、処理液中の分散性、前述の水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物との重合反応性、水酸基の形態制御の容易性などの観点からは液相法によって調製されたものが望ましい。液相法としては、水ガラスを出発原料として、イオン交換によってNa₂Oを除去した後、酸を加えて微粒子を形成させる方法（いわゆるコロイダルシリカの調製方法）や、金属化合物（アルコキシド）をアルコールで希釈し、水を加えた後、酸またはアルカリを添加して微粒子を形成させる方法（ゾルゲル法）などを採用することができる。なお、処理液中の分散性を向上させるために、自体公知の方法によって微粒子表面の改質を行ってもよい。

【0012】無機質微粒子は溶媒中に分散させた状態で使用することが取り扱いの容易性の観点から望ましいが、水に分散させた無機質微粒子を使用した場合、前述の水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と混合した後に、該珪素化合物の加水分解反応や重合反応を開始させてしまい、処理液の安定性、ひいては優れた成膜性などに影響を及ぼす恐れがあるので、低級アルコールなどの有機溶媒に分散させることができが、特にコロイダルシリカは水に分散された状態で得られるので、これを有機溶媒に置換したオルガノシリカゾルを使用することが望ましい。

【0013】水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と無機質微粒子を含有する処理液は、低級アルコールなどの有機溶媒を用いて両者を混合しただけのものであってもよいが、少なくとも該珪素化合物が関与するゾルゲル反応によって得られるゾル液を処理液として使用することが望ましい。処理液の段階で、少なくとも該珪素化合物が関与するゾルゲル反応を起こさせ、該珪素化合物同士が重合した、また、無機質微粒子が重合可能な場合は、該珪素化合物と無機質微粒子や、無機質微粒子同士が重合したコロイド状態にしておくことによって、被膜形成のための熱処理時に被膜の収縮によって被膜内に発生する応力を、さらに分散させることができ

き、クラックの発生のよりいっそうの抑制が可能となるからである。以下、上記のゾル液の調製方法を説明する。

【0014】ゾル液は、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物、無機質微粒子、水、有機溶媒などから、必要に応じて触媒、安定化剤などを添加して調製される。

【0015】ゾル液中における水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と無機質微粒子との混合比率は1:0.01～1:100（重量比：珪素化合物はSiO₂換算）であることが望ましく、1:0.1～1:10がより望ましい。無機質微粒子の比率が1:0.01より小さいと、被膜中における無機質微粒子の存在割合が小さく、クラックの発生を招く恐れがあり、無機質微粒子の比率が1:100より大きいと、無機質微粒子と無機質微粒子との間にできる空間部分を珪素化合物から形成される被膜成分で十分に充填されない恐れがあるとともに、磁石表面との反応性に劣るので、優れた密着性を確保できない恐れがあるからである。

【0016】ゾル液に対する水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と無機質微粒子との合計配合割合は、1wt%～40wt%（珪素化合物はSiO₂換算）であることが望ましい。合計配合割合が1wt%未満では十分な性能を有する膜厚を得るためにには工程回数を増やすなどの必要性を生じる恐れがあり、40wt%を超えるとゾル液の安定性に影響を及ぼし、均一な被膜形成が困難になる恐れがあるからである。

【0017】ゾル液中に含まれる水の供給は直接供給であっても、たとえば、有機溶媒としてアルコールを使用した場合にカルボン酸とのエステル化反応で生成する水を利用するといったような化学反応を用いた間接的な供給であっても、大気中の水蒸気を利用するといった方法であってもよい。水の供給量は、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物に対してモル比で1:50以下が望ましい。モル比が1:50を超えるとゾル液の安定性に影響を及ぼす恐れがあり、また、被膜形成時に磁石の腐食を招く恐れや、磁石の腐食によって磁石成分によるゾル液の汚染劣化を招く恐れがあるからである。

【0018】有機溶媒は、ゾル液の成分となる水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物、無機質微粒子、水などをすべて均一に溶解し、かつ得られたコロイドを均一に分散させることができるものであれば特段限定されるものではなく、たとえば、エタノールに代表される低級アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルに代表される炭化水素エーテルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテートに代表される炭化水素エーテルアルコールの酢酸エステル、エトキシエチルアセテートや酢酸エチルに代表される低級アルコールの酢酸エステル、アセトンに代表されるケトンの他、エチレングリコールなどのグリコ-

ル、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素、トリクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などが使用できるが、処理時の安全性やコストの点から、さらに、後述するように、膜厚が均一な薄膜の形成を容易なものとするためにはエタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノールなどの低級アルコールを単独で、または混合して使用することが望ましい。なお、有機溶媒はオルガノシリカゾルの分散媒として使用される有機溶媒であってもよい。

【0019】ゾル液の粘度は、ゾル液成分の組み合わせにもよるが、一般的に100cP以下に調整することが望ましい。ゾル液の粘度が100cPを超えると、膜厚が均一な被膜の形成が困難になり、熱処理時にクラックが発生する恐れがあるためである。ゾル液の粘度は、より望ましくは20cP以下に調整することがよい。ゾル液の粘度をこのように調整することによって、薄くても膜厚が均一な被膜を容易に形成することができる。ゾル液の粘度の調整は、添加する有機溶媒の量を調整することにより行えばよい。この際、有機溶媒は前述したものを使用すればよいが、望ましくは、20°Cにおける蒸気圧が1mmHg以上の有機溶媒を使用することがよい。その理由は次の通りである。即ち、蒸気圧が1mmHgよりも低い有機溶媒を使用した場合、磁石表面に塗布されたゾル液中や磁石表面に形成された被膜中に有機溶媒が残存してしまう傾向が高くなり、被膜形成のための熱処理時に該有機溶媒が急激に蒸発することで被膜にピンホールを発生させてしまう恐れがあり、耐食性に優れた被膜を形成することが困難になるからである。また、ゾル液の磁石表面への塗布方法として後述するディップコーティング法を採用する場合、ゾル液中から磁石を引き上げる際、磁石表面上でゾル液が速やかにゲル化せず、その結果ゾル液の液ダレが生じ、形成される被膜の寸法精度の悪化を招いてしまう恐れがあるからである。蒸気圧が1mmHg以上の有機溶媒を使用すると、該有機溶媒は速やかに蒸発するので、このような問題を回避することができる。使用する有機溶媒の蒸気圧の上限は、20°Cにおいて300mmHg以下のものが望ましい。蒸気圧が300mmHgを超える有機溶媒を使用した場合、生産時におけるゾル液からの有機溶媒の蒸発に起因するゾル液濃度の経時変化が大きくなり、安定な成膜が困難になる恐れがあるからである。20°Cにおける蒸気圧が1mmHg～300mmHgである本発明において望ましい有機溶媒としては、たとえば、メタノール(95)、エタノール(44)、イソプロピルアルコール(32)、1-ブタノール(5.5)、シクロヘキサン(100)、エチレングリコールモノメチルエーテル(6.2)、エチレングリコールモノエチルエーテル(3.8)、酢酸エチル(74)、アセトン(180)、トルエン(22)、キシレン(6)が挙げられ、これらを単独でまたは混合して使用すればよい(カッコ

内は20°Cにおける蒸気圧を示す(単位: mmHg)。

【0020】ゾル液のpHは、pH2～7であることが望ましい。pHが2未満や7を超えると、被膜形成に適したゾル液を調製するに際しての加水分解反応や重合反応を制御できない恐れがあるからである。

【0021】なお、ゾル液の調製時間や調製温度は、ゾル液に含まれる各種成分の組み合わせによるが、通常、調製時間は1分～72時間、調製温度は0°C～100°Cである。

【0022】必要に応じて添加される触媒としては、酢酸、硝酸、塩酸などの酸を単独でまたは混合して使用することができる。適正添加量は調製するゾル液の水素イオン濃度で規定され、ゾル液がpH2～7になるように添加することが望ましい。

【0023】ゾル液には、ゾル液を安定化させるために必要に応じて安定化剤を添加してもよい。安定化剤は、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物の化学的安定性や無機質微粒子の化学的安定性に応じて適宜選択されるものであり、たとえば、珪素原子と錯体を形成する化合物として、酸性フッ化アンモニウムやエチレンジアミンなどを使用することができる。

【0024】前述の通り、水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と無機質微粒子を含有する処理液は、低級アルコールなどの有機溶媒を用いて両者を混合しただけのものであってもよい。このような処理液を用いても、後述するような方法で磁石表面に塗布し、熱処理すれば、該珪素化合物の熱分解反応や、それに続く該珪素化合物同士の重合反応などによって優れた耐食性被膜を磁石表面上に形成することができる。処理液中における両者の混合比率、処理液に対する両者の合計配合割合、使用できる有機溶媒などは前述のゾル液の説明内容に準じればよい。

【0025】水酸基および/または加水分解性基を有する珪素化合物と無機質微粒子を含有する処理液を磁石表面に塗布するに際しては、ディップコーティング法、スプレー法、スピンドル法などを用いることができる。

【0026】磁石表面に処理液を塗布した後の熱処理は、少なくとも有機溶媒を蒸発させるだけの温度が必要であり、たとえば、有機溶媒としてエタノールを用いた場合には、その沸点である80°Cが必要である。一方、焼結磁石の場合、熱処理温度が500°Cを越えると、磁石の磁気特性の劣化を招く恐れがある。したがって、熱処理温度は80°C～500°Cが望ましいが、熱処理後の冷却時におけるクラックの発生を極力防止するという観点からは80°C～250°Cがより望ましい。また、ボンド磁石の場合、熱処理の温度条件は使用する樹脂の耐熱温度を考慮して設定しなければならない。たとえば、エポキシ樹脂やポリアミド樹脂を用いたボンド磁石の場合、熱処理温度は、これらの樹脂の耐熱温度を考慮し

て、80°C～200°Cとすることが望ましい。なお、通常、生産性を考慮すれば、熱処理時間は1分～1時間とするのがよい。

【0027】本発明において用いられる希土類系永久磁石における希土類元素(R)は、Nd、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが望ましい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッショメタルやジジムなど)を入手上の便宜などの理由によって使用することもできる。

【0028】R-Fe-B系永久磁石におけるRの含量は、10原子%未満では結晶構造がα-Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(HcJ)が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、組成の10原子%～30原子%であることが望ましい。

【0029】Feの含量は、65原子%未満ではBrが低下し、80原子%を超えると高いHcJが得られないので、65原子%～80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20原子%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%～15原子%の場合、Brは置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0030】Bの含量は、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高いHcJは得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、Brが低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、2原子%～28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも一種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0031】さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積(BH)maxを159kJ/m³以上とするためには、Brが少なくとも0.9T以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、R-Fe-B系永久磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0032】また、本発明において用いられるR-Fe

—B系永久磁石の中で、平均結晶粒径が1μm～80μmの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%～50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とする焼結磁石は、HcJ≥80kA/m、Br>0.4T、(BH)max≥80kJ/m³を示し、(BH)maxの最大値は199kJ/m³以上に達する。

【0033】さらに、上記以外のR-Fe-B系永久磁石としては、特開平9-92515号公報に記載されているような異方性R-Fe-B系ボンド磁石、特開平8-203714号公報に記載されているようなソフト磁性相(たとえば、α-FeやFe₃B)とハード磁性相(Nd₂Fe₁₄B)を有するNd-Fe-B系ナノコンポジット磁石、従来から広く使用されている液体急冷法により作成された等方性Nd-Fe-B系磁石粉末(たとえば、商品名：MQP-B・MQI社製)を用いたボンド磁石などが挙げられる。これらはいずれも、エポキシ樹脂などのバインダーを用い、所定の形状に成形されることによって使用される。

【0034】R-Fe-N系永久磁石としては、たとえば、特公平5-82041号公報記載の(Fe_{1-x}R_x)_{1-y}N_y(0.07≤x≤0.3, 0.001≤y≤0.2)で表されることを特徴とする永久磁石が挙げられる。

【0035】本発明の耐食性被膜を有する希土類系永久磁石の製造方法によれば、磁石表面に珪素化合物から形成される被膜成分中に平均粒径が1nm～100nmの無機質微粒子が分散した被膜を形成することができる。該被膜は、膜厚が非常に薄くても、緻密で、磁石との密着性が強いので、膜厚が0.01μm以上であれば十分な耐食性が得られる。無機質微粒子は本質的に透水性が低いので、形成される被膜中に無機質微粒子を分散させることで被膜自体の透水性を低下させることができるが、この効果は、膜厚との関係において、膜厚が1μm～5μmの薄膜に対してとりわけ発揮される。なお、本発明によって製造しうる被膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、本発明の製造方法は、磁石自体の小型化に基づく要請から、10μm以下、望ましくは5μm以下、より望ましくは3μm以下の膜厚の耐食性被膜を有する希土類系永久磁石を製造するのに適している。

【0036】なお、本発明の耐食性被膜の上に、更に別の被膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、耐食性被膜の特性を増強・補完したり、更なる機能性を付与したりすることができる。

【0037】

【実施例】実験例1：たとえば、米国特許4770723号公報に記載されているようにして、公知の铸造インゴットを粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、熱処理、表面加工を行うことによって得られた17Nd-1Pr-7Fe-7B組成の23mm×10mm×6mm寸法の

焼結磁石を用いて以下の実験を行った。上記の磁石に対してショットブラストを施し、さらに溶剤脱脂を行って表面を清浄化した。珪素化合物としてテトラエトキシシラン、無機質微粒子として気相法によって調製された平均粒径が12 nmのSiO₂からなる金属酸化物微粒子、触媒として硝酸と酢酸との混合物、水、有機溶媒としてエタノールとイソプロピルアルコールの混合物の各成分にて、表1に示す組成、粘度およびpHでゾル液を調製した。ディップコーティング法にて、表2に示す引き上げ速度で上記のゾル液を上記の磁石表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、0.7 μmであった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、クラックはほとんど観察されなかった。また、実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から200時間までは錆は発生しなかった。結果として、得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時に問題になる程のクラックが発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0038】実験例2：ゾル液を、珪素化合物としてテトラエトキシシラン、無機質微粒子として気相法によって調製された平均粒径が13 nmのAl₂O₃からなる金属酸化物微粒子、触媒として硝酸と酢酸との混合物、水、有機溶媒としてエタノールとイソプロピルアルコールの混合物の各成分にて、表1に示す組成、粘度およびpHで調製し、ディップコーティング法にて、表2に示す引き上げ速度で焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、0.7 μmであった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、クラックはほとんど観察されなかった。また、実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から200時間までは錆は発生しなかった。結果として、得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時に問題になる程のクラックが発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0039】実験例3：ゾル液を、珪素化合物としてモノメチルトリエトキシシラン、無機質微粒子として液相法によって調製された平均粒径が25 nmのSiO₂からなる金属酸化物微粒子（分散媒：メタノール）、水、有機溶媒としてイソプロピルアルコールの各成分にて、表1に示す組成、粘度およびpHで調製し、ディップコーティング法にて、表2に示す引き上げ速度で焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、0.8 μmであった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、クラックはほとんど観察されなかった。また、実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から200時間までは錆は発生しなかった。結果として、得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時に問題になる程のクラックが発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0040】実験例3：ゾル液を、珪素化合物としてモノメチルトリエトキシシラン、無機質微粒子として液相法によって調製された平均粒径が25 nmのSiO₂からなる金属酸化物微粒子（分散媒：メタノール）、水、有機溶媒としてイソプロピルアルコールの各成分にて、表1に示す組成、粘度およびpHで調製し、ディップコーティング法にて、表2に示す引き上げ速度で焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、2.0 μmであった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、クラックは全く観察されなかった。また、実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から350時間までは錆は発生しなかった。結果として、得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時にクラックが全く発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0040】

【表1】

	A(注1)	B(注2)	各成分配合比(モル比)				粘度 (cP)	pH
			珪素化合物	硝酸	酢酸	水		
実験例1	1:1	10	1	0.01	1.5	2.5	1.4	3.8
実験例2	"	"	"	"	"	"	"	4.0
実験例3	"	15	"	-	-	2.4	1~2	4.5

(注1)A: ゾル液中における珪素化合物と無機質微粒子との混合比率(重量比)
※珪素化合物はSiO₂換算

(注2)B: ゾル液に対する珪素化合物と無機質微粒子との合計配合割合(wt%)
※珪素化合物はSiO₂換算

【0041】

【表2】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実験例1	10	200°C × 20min
実験例2	"	"
実験例3	5	"

【0042】比較例1：水ガラス(SiO₂/Na₂O=5(モル比))をSiO₂換算で100 g/L含む水溶液に、液相法によって調製された平均粒径が12 nmのSiO₂からなる金属酸化物微粒子(分散媒：水)を混合後の濃度が5 g/Lとなるように混合して処理液を

調製した。この処理液をディップコーティング法にて、引き上げ速度10 cm/minで焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面に塗布し、200°C × 20分の条件で熱処理を行った。得られた被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、2.0 μmであった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、クラックは全く観察されなかった。しかしながら、実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から150時間で錆が発生した。結果として、得られた被膜は、被膜形成の際の熱処理時にクラックが発生することはなかったが、高温高湿条件下に放

置する耐食性加速試験に長時間耐えることができず、要求される耐食性を満足するものではなかった。

【0043】比較例2: SiO_2 を30wt%含有するイソプロピルアルコール溶液を焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面にスプレーし、 $200^{\circ}\text{C} \times 20$ 分の条件で熱処理を行った。得られた被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、全体に多数のクラックが観察された。実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から24時間で錆が発生した。結果として、得られた被膜は、被膜形成の際の熱処理時に多数のクラックが発生し、しかも緻密な被膜でないため、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験に長時間耐えることができず、要求される耐食性を満足するものではなかった。

【0044】実験例4: 急冷合金法で作成した、Nd:12原子%、Fe:77原子%、B:6原子%、Co:5原子%の組成からなる平均粒径 $150\text{ }\mu\text{m}$ の合金粉末にエポキシ樹脂を2wt%加えて混練し、 $7\text{ton}/\text{m}^2$ の圧力で圧縮成形した後、 170°C で1時間キュアすることによって得られた $30\text{mm} \times 20\text{mm} \times 8\text{mm}$

	A(注1)	B(注2)	各成分配合比(モル比)				粘度(cP)	pH
			珪素化合物	硝酸	酢酸	水		
実験例4	1:1	15	1	-	-	2.4	1~2	4.5

(注1)A: ゾル液中における珪素化合物と無機質微粒子との混合比率(重量比)
※珪素化合物は SiO_2 換算

(注2)B: ゾル液に対する珪素化合物と無機質微粒子との合計配合割合(wt%)
※珪素化合物は SiO_2 換算

【0046】

【表4】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実験例4	5	$150^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$

【0047】実験例5~8: ゾル液を、珪素化合物としてモノメチルトリエトキシシラン、無機質微粒子として液相法によって調製された平均粒径が 25 nm の SiO_2 からなる金属酸化物微粒子（分散媒：イソプロピルアルコール）、水、有機溶媒としてイソプロピルアルコールの各成分にて、表5に示す組成、粘度およびpHでゾル液を調製した。ディップコーティング法にて、表6に

寸法のボンド磁石を用いて以下の実験を行った。珪素化合物としてモノメチルトリエトキシシラン、無機質微粒子として液相法によって調製された平均粒径が 25 nm の SiO_2 からなる金属酸化物微粒子（分散媒：メタノール）、水、有機溶媒としてイソプロピルアルコールの各成分にて、表3に示す組成、粘度およびpHでゾル液を調製した。ディップコーティング法にて、表4に示す引き上げ速度で上記のゾル液を上記の磁石表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）は、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。電子顕微鏡を用いて被膜表面の観察を行ったところ、クラックは全く観察されなかった。また、実験例1に記載の耐食性加速試験を行ったところ、試験開始から350時間までは錆は発生しなかった。結果として、得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時にクラックが全く発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0045】

【表3】

示す引き上げ速度で焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）と実験例1に記載の耐食性加速試験の結果を表7に示す。結果として、得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時にクラックが全く発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0048】

【表5】

	A(注1)	B(注2)	各成分配合比(モル比)				粘度(cP)	pH
			珪素化合物	硝酸	酢酸	水		
実験例5	1:1	15	1	-	-	2.9	3.0	5.3
実験例6	"	"	"	-	-	"	9.2	5.7
実験例7	"	"	"	-	-	"	18.9	5.9
実験例8	"	"	"	-	-	"	31.5	6.1

(注1)A: ゾル液中における珪素化合物と無機質微粒子との混合比率(重量比)
※珪素化合物は SiO_2 換算

(注2)B: ゾル液に対する珪素化合物と無機質微粒子との合計配合割合(wt%)
※珪素化合物は SiO_2 換算

【0049】

【表6】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実験例5	5	200°C × 20min
実験例6	1.5	"
実験例7	0.7	"
実験例8	0.2	"

【0050】

【表7】

	被膜膜厚(μm)	耐食性加速試験結果
実験例5	2.7	試験開始から350時間までは発錆なし
実験例6	3.1	"
実験例7	3.3	"
実験例8	4.1	"

【0051】実験例9～10：ゾル液を、表8に示す珪素化合物、無機質微粒子および有機溶媒と水の各成分にて、表9に示す組成、粘度およびpHで調製し、ディップコーティング法にて、表10に示す引き上げ速度で焼結磁石（実験例1に記載の方法で製造し、清浄化したもの）の表面に塗布し、熱処理を行った。得られた耐食性被膜の膜厚（破断面の電子顕微鏡観察により測定）と実験例1に記載の耐食性加速試験の結果を表11に示す。結果として、実験例9で得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時にクラックが全く発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであつ

た。実験例10で得られた耐食性被膜は、被膜形成の際の熱処理時にクラックがほとんど発生することなく、薄くても緻密であり、磁石との密着性に優れ、高温高湿条件下に放置する耐食性加速試験にも長時間耐えることができ、要求される耐食性を十分満足するものであった。

【0052】比較例3：ゾル液を、表8に示す珪素化合物、無機質微粒子および有機溶媒と水の各成分にて、表9に示す組成、粘度およびpHで調製しようとしたが、無機質微粒子の平均粒径が大きすぎたため、該微粒子が沈殿してしまい、均一なゾル液を調製することができず、その結果、磁石表面への被膜形成ができなかった。

【0053】

【表8】

	珪素化合物	無機質微粒子				有機溶媒
		金属酸化物微粒子	平均粒径	調製法	分散様	
実験例9	モノメチルトリエキシシラン	SiO ₂	15nm	液相法	エチレングリコール	エタノール
実験例10	"	"	85nm	"	"	"
比較例3	"	"	420nm	"	なし	"

【0054】

【表9】

	A(注1)	B(注2)	各成分配合比(モル比)				粘度 (cP)	pH
			珪素化合物	硝酸	酢酸	水		
実験例9	1.025	10	1	-	-	2.4	3.3	4.8
実験例10	"	"	"	-	-	"	3.2	4.9
比較例3	"	"	"	-	-	"	-	-

(注1)A: ゾル液における珪素化合物と無機質微粒子との混合比率(重量比)
※珪素化合物はSiO₂換算

(注2)B: ゾル液に対する珪素化合物と無機質微粒子との合計配合割合(wt%)
※珪素化合物はSiO₂換算

【0055】

【表10】

	引き上げ速度 (cm/min)	熱処理
実験例9	5	200°C × 20min
実験例10	"	"
比較例3	-	-

【0056】

【表11】

	被膜膜厚(μm)	耐食性加速試験結果
実験例9	1.7	試験開始から300時間までは発錆なし
実験例10	1.8	試験開始から200時間までは発錆なし
比較例3	-	-

【0057】

【発明の効果】本発明の耐食性被膜を有する希土類系永久磁石の製造方法によれば、磁石表面に珪素化合物から形成される被膜成分中に特定の平均粒径を有する無機質微粒子が分散した耐食性被膜を形成することができる。珪素化合物の加水分解反応や熱分解反応、それに続く重

合反応による被膜形成のための熱処理時には、被膜の収縮によって被膜内に応力が発生するが、本発明の製造方法によって得られる耐食性被膜は、無機質微粒子の存在によって、該応力が分散されるので、クラックなどの物理的欠陥の発生が抑制されている。また、無機質微粒子と無機質微粒子との間の空間部分は珪素化合物から形成

される被膜成分によって充填されるので緻密であり、被膜にはアルカリイオンが含まれていないのでそれ自体が

耐食性に優れ、さらに、磁石表面との優れた反応性によって、密着性に優れている。